

DOCKET NO.: 264742US0X PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Stephanie FRAHN, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/08330

INTERNATIONAL FILING DATE: July 29, 2003

FOR: LACQUER FORMULATIONS

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

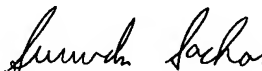
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	102 39 425.3	28 August 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/08330. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



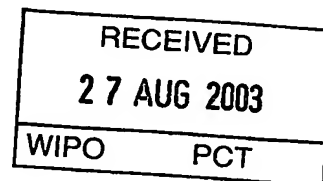
Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

BUNDEREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 39 425.3
Anmeldetag: 28. August 2002
Anmelder/Inhaber: Degussa AG,
Düsseldorf/DE
Bezeichnung: Lackformulierungen
IPC: C 09 D, C 08 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. März 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
 Im Auftrag

Hiebinger

PRIORITY DOCUMENT
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
 COMPLIANCE WITH
 RULE 17.1(a) OR (b)

Best Available Copy

Lackformulierungen

Die Erfindung betrifft Lackformulierungen.

5 Lackformulierungen werden zur Versiegelung beziehungsweise zur Vergütung von Oberflächen verwendet. Bei besonderen Oberflächen wie zum Beispiel Oberflächen von Parkett- oder anderen Böden oder Automobilkarosserien wird eine besondere Kratzfestigkeit gewünscht.

10 In DE 198 11 790 A1 wird die Verbesserung der Kratzfestigkeit von transparenten Lackbindemitteln durch den Einsatz pyrogener hydrophiler und/oder hydrophober Kieselsäure beschrieben. Hierbei wird durch ein spezielles Verfahren die Kieselsäure in das Bindemittel eingearbeitet.

15 Nachteilig ist, dass mit den bekannten Kieselsäuren trotz der Verwendung eines speziellen Dispergieraggregats, die Beeinflussung der Rheologie des Lacksystems sehr hoch ist und stark gestörte Lackoberflächen resultieren (Orangenschalen-Effekt).

Gegenstand der Erfindung sind Lackformulierungen, enthaltend

- 20 • 5 - 99,5 Gew.-%, bevorzugt 20 - 80 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 35 - 70 Gew.-% Festkörper einer Polymerkomponente oder eines Gemisches aus zwei oder mehreren physikalisch oder chemisch vernetzenden Polymerkomponenten, (Bindemittel- und Härter-
- 25 Komponenten)
- 0 - 80 Gew.-%, bevorzugt 20 - 70 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 30 - 55 Gew.-% einer niedermolekularen als Lösemittel fungierenden Komponente oder eines Gemischs solcher niedermolekularer Komponenten,

- 0,5 - 50 Gew.-%, bevorzugt 1 - 25 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 2 - 10 Gew.-% einer silanisierten, strukturmodifizierten, pyrogenen Kieselsäure, die auf der Oberfläche fixierte Alkylsilyl ($\text{SiC}_n\text{H}_{2n+1}$, mit $n = 2 - 18$)-Gruppen, bevorzugt Octylsilyl und/oder Hexadecylsilyl, beziehungsweise Dimethylsilyl und/oder Monomethylsilyl, bevorzugt Dimethylsilyl Gruppen aufweist,
- 0 - 10 Gew.-% handelsüblicher Additive, die Eigenschaften eines Lackes, wie zum Beispiel rheologisches Verhalten des flüssigen Systems, Stabilisierung sowie Dispergierbarkeit von Füllstoffen und Pigmenten, Appearance und Verlauf der Lackoberfläche positiv beeinflussen.
- Als Bindemittel können die in der Lack- und Beschichtungstechnologie üblichen Harze verwendet werden, wie sie zum Beispiel in Lackharze, Chemie, Eigenschaften und Anwendungen, Hrsg. D. Stoye, W. Freitag, Hanser Verlag, München, Wien 1996 beschrieben sind. Beispielhaft zu nennen sind unter anderem die Polymerisate und Copolymerisate der (Meth)acrylsäure und deren gegebenenfalls weitere funktionellen Gruppen tragende Ester mit weiteren, olefinisch ungesättigten Verbindungen, wie zum Beispiel Styrol; weiterhin Polyether-, Polyester-, Polycarbonat-, Polyurethan- und Epoxidharze sowie auch beliebige Mischungen dieser Polymeren.
- Bevorzugt werden als polymere organische Verbindungen Hydroxylgruppen tragende Polymere eingesetzt, zum Beispiel Polyacrylat-, Polyester-, Polycaprolacton-, Polyether, Polycarbonat-, Polyurethanpolyole und hydroxyfunktionelle Epoxidharze sowie beliebige Mischungen aus diesen Polymeren. Als besonders bevorzugte polymere organische Verbindungen werden wässrige oder lösemittelhaltige beziehungsweise lösemittelfreie Polyacrylat- und

Polyesterpolyole sowie deren beliebige Mischungen eingesetzt. Geeignete Polyacrylatpolyole sind Copolymerisate von Hydroxylgruppen aufweisenden Monomeren mit anderen olefinisch ungesättigten Monomeren, wie zum

- 5 Beispiel Ester der (Meth)acryl-säure, Styrol-, α -Methylstyrol, Vinyltoluol, Vinylester, Malein- und Fumarsäuremono- und dialkylester, α -Olefine und weitere ungesättigte Oligomere und Polymere.

- 10 Besonders geeignete Polyacrylatpolyole weisen ein mittels Gelpermeationschromatographie (Standard Polystyrol) bestimmbares, mittleres gewichtsgemitteltes Molekulargewicht von 2000 bis 10 000 g/mol, vorzugsweise 2500 bis 50 000 g/mol und besonders bevorzugt 3100 bis 40 000 g/mol, eine Glasübergangstemperatur TG von -50°C bis 15 + 100°C, vorzugsweise - 40°C bis + 90°C und besonders bevorzugt -30 °C (bis + 80°C), eine Säurezahl von < 30 mg KOH/g vorzugsweise < 25 mg KOH/g sowie einen Hydroxylgruppengehalt von 0,5 bis 14,0, vorzugsweise 0,5 bis 10,0 und besonders bevorzugt 1,0 bis 8,0 Gew.-% auf und 20 bestehen aus

a) 0 bis 70 Gew.-Teilen, vorzugsweise 5 bis 70 Gew.-Teilen, mindestens eines ungesättigten, aromatischen Monomeren, wie Styrol, Methylstyrol oder Vinyltoluol,

25 b) 0 bis 70 Gew.-Teilen, vorzugsweise 5 bis 70 Gew.-Teilen mindestens eines (cyclo)aliphatischen Esters der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen im (Cyclo)alkylrest

30 c) 4 bis 95 Gew.-Teilen, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-Teilen mindestens eines Hydroxyalkylesters der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Hydroxyalkylrest und/oder Anlagerungsprodukte von Monoepoxiden an Acryl- und/oder Methacrylsäure,

- d) 0 bis 10 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-Teilen mindestens einer monoolefinisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen und/oder mindestens eines Maleinsäure- bzw- Fumarsäurehalbesters mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest und
- e) 0 bis 30 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-Teilen weiteren copolymerisierbaren, (auch mehrfach) olefinisch ungesättigten monomeren und/oder polymeren Verbindungen.

10

Die beschriebenen hydroxylfunktionellen Polyole können in einkomponentigen wie auch in zweikomponentigen Lacksystemen zusammen mit den in der Lack- und Beschichtungstechnologie üblichen Härtern verwendet werden. Als Härter hierfür kommen beispielsweise Polyisocyanate oder mit Abspaltern wie Methylethylketoxim, Caprolactam, Malonsäureestern, Triazol oder 2,5-Dimethylpyrazol blockierte Polyisocyanate oder (teilweise) veretherte Melaminformaldehydharze in Betracht, wie sie z. B. in Lackharze, Chemie, Eigenschaften und Anwendungen, Hrsg. D. Stoye, W. Freitag, Hanser Verlag, München, Wien 1996 beschrieben sind.

Bevorzugt ist die Anwendung der erfindungsgemäßen, wässrigen oder lösemittelhaltigen Bindemittel in zweikomponentigen Systemen zusammen mit Polyisocyanaten auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 4,4 -Diisocyanatodicyclohexylmethan, Tetramethylendiisocyanat, 2-Methylpentamethylendiisocyanat, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat (THDI), 1,4-Diisocyanato-cyclohexan, 3-Isocyanatomethyl-1-methyl-1-isocyanatocyclohexan (IMCI), a,a,a',a'-Tetramethyl-m- oder p-xylylen-diisocyanat (TMXDI), 1,4- und 1,3-Xylylendiisocyanat (XDI), Hexahydroxylylendiisocyanat (H6-XDI) und/oder deren Gemische sowie gegebenenfalls deren

hydrophilierten Varianten für wässrige Bindemittel, wie sie beispielsweise in der DE-A 41 36 618 beschrieben sind.

Besonders bevorzugt sind aber die Polyisocyanate auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat und 4,4-Diisocyanatodicyclohexylmethan.

Diese Polyisocyanate werden als Härter in hochwertigen Polyurethanlacken eingesetzt, die eine hervorragende Chemikalienbeständigkeit und einen hohen Glanzgrad aufweisen.

10

Zur Formulierung der erfindungsgemäßen Lacke sind die gebräuchlichen Lösemittel geeignet, wie aromatische, aliphatische, araliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, teilweise oder vollständig halogenierte aromatische, aliphatische, araliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole wie z. B. Methanol, Ethanol, i-Propanol, Butanol, Benzylalkohol, Diacetonalkohol, Ester wie z. B. Ethylacetat, Propylacetat, Butylacetat, Etherester wie z. B. Methoxypropylacetat oder Butylglykolacetat, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösemittel wie z. B. N,N-Dimethylformamid, NN-Dimethylacetat, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon.

20

Weitere geeignete Lösemittel sind Wasser, flüssige Säureester wie z. B. Phosphorsäuredibutylester, Phosphorsäuretributylester, Sulfonsäureester, Borate oder die Derivate der Kieselsäure z. B. Tetraethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, Glycidylxypropyltrimethoxysilan, Glycidylxypropyltriethoxysilan.

25

30

Werden diese Lösemittel als Dispergiermedien für die erfindungsgemäßen Kieselsäuren eingesetzt, können diesen verwendeten Materialien weitere Stoffe zugesetzt werden. Bevorzugt sind dabei solche Stoffe, die auch für die
5 spätere Weiterverwendung vorgesehen sind oder die die Desagglomeration bzw. die Eigenschaften, z. B. die Stabilität der desagglomerierten Materialien verbessern.

Besonders bevorzugt sind die oligomeren oder polymeren organischen Verbindungen wie z. B. die, oben aufgeführten,
10 in der Lack- und Beschichtungstechnologie gebräuchlichen Harze und Bindemittel.

Auch die in Mehrkomponentensystemen verwendeten Kombinationsharze, wie z. B. die als Härter fungierenden Amin- und Melaminharze, Polyisocyanate, die als blockierte
15 Polyisocyanate bezeichneten Addukte aus aromatischen oder aliphatischen Polyisocyanaten und sogenannten Abspaltern, wie Metylethylketoxim, Caprolactam, Malonsäureestern oder Triazol und 2,5-Dimethylpyrazol, können anteilig im Dispergiermedium mitverwendet werden. Für Verfahrensweisen,
20 in denen Wasser als wesentlicher Bestandteil des Dispergiermediums verwendet wird, sind als Zusatzstoffe insbesondere wasserlösliche oder wasserverträgliche Verbindungen, wie z. B. teil- oder vollverseiftes Polyvinylacetat oder hydrophilierte Varianten der zuvor
25 genannten Verbindungsklassen geeignet. Weitere geeignete und bevorzugt in wässrigen Medien eingesetzte Zusatzstoffe sind z. B. Kieselöl und die Sole von Metalloxiden der Elemente Aluminium, Titan, Zirkonium, Tantal und Zinn.

Als niedermolekulare Zusatzstoffe, über die z. B. eine
30 Stabilisierung der desagglomerierten erfindungsgemäßen Kieselsäuren gegen eine erneute Agglomeration erzielt werden können, sind im Prinzip alle Verbindungen geeignet, die zur Stabilisierung anderweitig, z. B. nach einer der oben genannten Methoden, hergestellter nanoskaliger

Materialien eingesetzt werden. Zu nennen sind beispielsweise hydrolisierbare Silangruppen tragende Verbindungen, wie Alkoxy- oder Chlorsilane. Auch bestimmte amphiphile Verbindungen können herangezogen werden. Die für
5 die Herstellung des Dispergiermediums in Frage kommenden Lösemittel und Zusatzstoffe können beliebig miteinander abgemischt werden.

Die erfindungsgemäßen Lackbindemittel können mit allen üblichen Härtern (Kombinationen) zur Herstellung von
10 Überzügen abgemischt werden.

Die erfindungsgemäßen Lackformulierungen sind pyrogene, strukturmodifizierte Kieselsäuren enthaltende transparente Lackformulierungen, wobei die erfindungsgemäßen Kieselsäuren einen äußerst geringen Einfluß auf die
15 Rheologie der Lackformulierung bei gleichzeitig erhöhter Beständigkeit der Lackoberfläche gegenüber einer Kratzbeanspruchung zeigen.

Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Lackformulierungen für die Herstellung von Klarlacken, da
20 hierdurch signifikante Eigenschaftsverbesserungen, wie die Verbesserung der Kratzfestigkeit, bei bleibender Transparenz und hohem Glanzgrad erreicht werden können. Typische Klarlackanwendungen, bei denen die erfindungsgemäßen Lackformulierungen zu besonders
25 deutlichen Vorteilen führen, sind z. B. die Fahrzeugserien- und Reparaturlackierung, die abriebfeste Beschichtung von Parkett- und anderen Böden.

Aufgrund der Strukturmodifizierung wird außerdem die Staubneigung der pyrogenen Kieselsäuren reduziert und die
30 Einarbeitung in ein Lackbindemittel vereinfacht.

Die beiden folgenden Tabellen enthalten eine Übersicht über die Herstellung beziehungsweise die physikalisch-chemischen

Daten der in den Beispielen verwendeten Vergleichs- sowie erfindungsgemäßen Kieselensäuren.

Tabelle 1: Übersicht über die Herstellung der Vergleichskieselsäuren und der erfindungsgemäßen Kieselsäuren (Beispiele)

Bezeichnung	Oberflächlich fixierte Gruppe	Struktur-modifizierung	Nachvermahlung nach Strukturmodifizierung
Vergleichskieselsäure 1	Hexadecylsilyl	Nein	-
Vergleichskieselsäure 2	Octylsilyl	Nein	-
Vergleichskieselsäure 3	Dimethylsilyl	Nein	-
Vergleichskieselsäure 4	Dimethylsilyl	Nein	-
Kieselsäure 1	Hexadecylsilyl	Ja	Ja
Kieselsäure 2	Hexadecylsilyl	Ja	Nein
Kieselsäure 3	Octylsilyl	Ja	Ja
Kieselsäure 4	Octylsilyl	Ja	Nein
Kieselsäure 5	Dimethylsilyl	Ja	Nein
Kieselsäure 6	Dimethylsilyl	Ja	Nein
Kieselsäure 7	Dimethylsilyl	Ja	Nein
Kieselsäure 8	Dimethylsilyl	Ja	Nein

Tabelle 2: Physikalisch-chemische Daten der Vergleichskieselsäuren und der erfindungsgemäßen Kieselsäuren (Beispiele)

Bezeichnung	Stampf- dichte [g/l]	Trocknungs- verlust [%]	Glüh- verlust [%]	pH-Wert	C-Gehalt [%]	DBP- Adsorption [%]	Spezifische Oberfläche nach BET [m ² /g]
Vergleichskieselsäure 1	57	0,5	1,8	4,6	1,2	302	195
Vergleichskieselsäure 2	51	0,6	6,8	5,3	5,4	236	175
Vergleichskieselsäure 3	64	0,1	0,5	4,0	0,8	243	113
Vergleichskieselsäure 4	67	0,5	0,6	4,8	1,0	256	165
Kieselsäure 1	123	0,7	2,6	6,0	1,4	208	197
Kieselsäure 2	146	1,1	2,3	5,8	1,4	192	195
Kieselsäure 3	240	0,8	6,7	4,8	5,3	87	169
Kieselsäure 4	322	0,3	6,9	6,0	5,3	nicht bestimmbar	172
Kieselsäure 5	236	0,1	0,6	4,0	0,8	127	115
Kieselsäure 6	204	0,1	0,6	3,9	0,8	137	116
Kieselsäure 7	223	0,3	0,7	4,2	1,0	160	169
Kieselsäure 8	186	0,3	0,7	4,2	1,1	152	171

Beispiel 1:

5 Für die Untersuchung der Verbesserung der Kratzfestigkeit ist ein konventioneller 2 Komponenten-Polyurethan-Lack verwendet worden. Die Rezeptur für den Lack sowie die Herstellung einschließlich der Applikation sind im Folgenden zusammengefaßt:

Rezeptur 1:

Reibgut	Gew. - Teile
Acrylatharz, 50 %ig in Xylol/Ethylbenzol 3:1	53,3
Butylacetat 98 % ig	6,7
Xylol	6,7
Kieselsäure	5,0
	Σ 71,7
Auflackung	
Acrylatharz, 50 %ig in Xylol/Ethylbenzol 3:1	1,1
Xylol	12,2
Ethoxypropylacetat	1,5
Butylglykolacetat	1,5
Butylacetat 98 % ig	-
Aliphatisches Polyisocyanat, ca. 75% in 1-Methoxypropylacetat-2/Xylol 1:1	17,0
	Σ 105,0

Bindemittelkonzentration:	40 %
Kieselsäure berechnet auf Reibgut (FK):	18,8 %
Kieselsäure berechnet auf Lack (Gesamt):	5,0 %
Kieselsäure berechnet auf Lack (FK):	12,5 %

5

Herstellung und Applikation der Lacke

Das Bindemittel wird mit den Lösemitteln vermischt.

10 Anschließend wird zur Vordispergierung die Kieselsäure mit dem Dissolver (Scheibe Ø 45 mm) in dieses Gemisch eingearbeitet und 5 min bei 2000 Upm vordispergiert. Die Mischung wird in einer Labor-Perlmühle 30 min bei 2500 Upm und 60% Pumpleistung unter Verwendung von Glasperlen (Ø ca. 1 mm) dispergiert. Die Dispergiergüte wird mit einem Grindometer, 25 µm, nach DIN ISO 1524 überprüft. Er muß
15 kleiner 10 µm sein.

Die Auflackung des Reibgutes erfolgt gemäß der Rezeptur, wobei die Komponenten mit einem Flügelrührer bei 2000 Upm vermischt werden. Auf die gleiche Weise wird der Härter eingearbeitet.

20 Nach Einstellung der Lacke auf Spritzviskosität nach DIN 53411 werden die Lacke mittels Spritzapplikation auf schwarz lackierte Bleche, z. B. DT 36 (Fa. Q-Panel), appliziert (Schichtdicke etwa 40-50 µm). Nach dem Spritzen werden die Bleche 24 h bei Raumtemperatur und anschließend
25 2 h in einem Trockenofen bei 70°C getrocknet.

Kratzversuche:

Mit Hilfe einer Scheuer- und Waschbeständigkeitsprüfmaschine (Fa. Erichsen, Bürste mit
30 Schweineborsten) werden die Bleche mit einer Quarz/Wasser Aufschlämmung (100g Wasser + 1 g Marlon A 350, 0,25%ig + 5

g Sikron F500) sowie mit einem CaCO_3 /Wasser-Gemisch (100g Wasser + 1 g Marlon A 350, 0,25%ig + 5 g Millicarb BG) gescheuert. Der Glanz vor und 10 min nach dem Scheuern wird mit einem Reflektometer (20° Einstrahlwinkel) bestimmt.

5 Tabelle 3: nächste Seite

10 Alle erfindungsgemäßen Kieselensäuren ermöglichen durch ihre im Vergleich zu den Vergleichskieselensäuren wesentlich niedrigere rheologische Wirksamkeit den Einsatz in hohen Konzentrationen ohne Beeinträchtigung der Appearance der Lackoberfläche. Außerdem zeigen die erfindungsgemäßen Kieselensäuren eine wesentliche Verbesserung der Kratzfestigkeit der Lackoberflächen.

Tabelle 3a: Zusammenfassung der lacktechnisch relevanten Eigenschaften der flüssigen Lacke sowie der applizierten und getrockneten Filme.

	vergleichs KS1	KS 1	KS 2	Referenz ohne KS	vergleichs KS2	KS 3	KS 4	Referenz ohne KS
Grindometerwert [μm]	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	/
Viskosität (Reibgut) [mPas]								
6 Upm	409	210	220	/	5670	935	832	/
60 Upm	407	210	212	/	1260	409	407	/
Viskosität (Lack+Härter) [mPas]								
6 Upm	120	80	80	60	446	195	175	55
60 Upm	113	82	82	61	194	146	144	64
Verlauf	schlecht feine Risse	o. k.	o. k.	o. k.	Orangenschalen- Effekt	o. k.	o. k.	o. k.
Kratzfestigkeit								
20°-Reflektometerwert vor Kratzen	81	89,5	89,1	91,3	38	85,5	85,3	91,7
Haze vor dem Kratzen	101	9	12	2	423	18	19	2
40 Hübe mit Sikron F 500								
Restglanz [%]	83,4	88,5	90,7	51,8	/	80,4	84,3	56,1

Tabelle 3b: Zusammenfassung der lacktechnisch relevanten Eigenschaften der flüssigen Lacke sowie der applizierten und getrockneten Filme.

	vergleichs KS3	KS 5	KS 6	Referenz ohne KS	vergleichs KS4	KS 7	KS 8	Referenz ohne KS
Grindometerwert [μm]	< 10	< 10	< 10	/	< 10	< 10	< 10	/
Viskosität (Reibgut) [mPas]								
6 U _{pm}	4710	421	772	571	4990	802	772	55
60 U _{pm}	1120	210	264	225	1200	279	264	52
Viskosität (Lack+Härter) [mPas]								
6 U _{pm}	882	105	210	135	857	235	105	70
60 U _{pm}	239	75	92	79	242	100	26	37
Verlauf	Orangen- schalen- Effekt	o. k.	o. k.	o. k.	Orangenschalen- Effekt	o. k.	o. k.	o. k.
Kratzfestigkeit								
20°-Reflektometerwert vor Kratzen	39,0	83,4	83,5	88,8	67,2	84,2	82,6	89,3
Haze vor dem Kratzen	430	30	40	3	235	18	10	2
40 Hübe mit Sikron F 500 Restglanz[%]	/	83,7	82,3	56,0	/	74,7	80,4	47,2

Beispiel 2

Bei diesem Beispiel ist der Einfluß der Strukturmodifizierung an Hand eines High Solids 2K PUR-Klarlackes untersucht worden. Die Rezeptur für den Lack sowie die Herstellung einschließlich der Applikation und Prüfung sind im Folgenden zusammengefaßt:

Rezeptur 2:

Reibgut	Gew. -Teile
Acrylcopolymer, mod. mit synthetischen Fettsäuren, 70 % in n-Butylacetat	61,0
Butylacetat 98 %	7,3
Methoxypropylacetat	1,7
Solvesso 100	2,0
Xylol	2,0
Baysilon OL 17, 10 % in Xylol (Silikonöl)	0,7
Kieselsäure	5,0
Σ	79,7
Auflackung (Härter)	
Aliphatisches Polyisocyanat, 90 %ig in n-Butylacetat	22,3
Butylacetat 98%	2,0
Solvesso 100	1,0
Σ	105,0

Bindemittelkonzentration:	62,8 %
Kieselsäure berechnet auf Reibgut (FK):	11,7 %
Kieselsäure berechnet auf Lack (Gesamt):	5,0 %
Kieselsäure berechnet auf Lack (FK):	8,0 %

Herstellung und Applikation der Lacke

Das Bindemittel wird mit den Lösemitteln vermischt. Anschließend wird zur Vordispergierung die Kieselsäure mit dem Dissolver (Scheibe Ø 45 mm) in dieses Gemisch eingearbeitet und 5 min bei 2000 Upm vordispergiert. Die Mischung wird in einer Labor-Perlmühle 30 min bei 2500 Upm

und 60% Pumpleistung unter Verwendung von Glasperlen (\emptyset ca. 1 mm) dispergiert. Die Dispergiergüte wird mit einem Grindometer, 25 μ m, nach DIN ISO 1524 überprüft. Er muß kleiner 10 μ m sein.

- 5 Die Auflackung des Reibgutes erfolgt gemäß der Rezeptur, wobei die Komponenten mit einem Flügelrührer bei 2000 Upm vermischt werden. Auf die gleiche Weise wird der Härter eingearbeitet.

- 10 Nach Einstellung der Lacke auf Spritzviskosität nach DIN 53411 werden die Lacke mittels Spritzapplikation auf schwarz lackierte Bleche, z. B. DT 36 (Fa. Q-Panel), appliziert (Schichtdicke etwa 40-50 μ m). Nach dem Spritzen werden die Bleche 24 h bei Raumtemperatur und anschließend 2 h in einem Trockenofen bei 70°C getrocknet.

- 15 Kratzversuche:

- Mit Hilfe einer Scheuer- und Waschbeständigkeitsprüfmaschine (Fa. Erichsen, Bürste mit Schweineborsten) werden die Bleche mit einer Quarz/Wasser Aufschlammung (100g Wasser + 1g Marlon A 350, 0,25%ig + 5g Sikron F500) gescheuert. Der Glanz vor und 10 min nach dem Scheuern wird mit einem Reflektometer (20° Einstrahlwinkel) bestimmt.
- 20

Tabelle 4: Zusammenfassung der lacktechnisch relevanten Eigenschaften der flüssigen Lacke sowie der applizierten und getrockneten Filme.

	Vergleichs KS1	KS 1	KS 2	Referenz ohne KS	Vergleichs KS4	KS 7	KS 8	Referenz ohne KS
Grindometerwert [μm]	< 10	< 10	< 10	/	< 10	< 10	< 10	/
Viskosität (Reibgut) [mPas]								
6 Upm	767	376	376	205	6200	1500	541	140
60 Upm	717	359	361	205	2100	900	559	195
Viskosität (Lack+Härter) [mPas]								
6 Upm	459	279	281	120	3821	1041	497	167
60 Upm	399	272	274	120	1320	666	446	195
Verlauf	schlecht (feine „Risse“)	o. k.	o. k.	o. k.	starke Orangen- schale	o. k.	o. k.	o. k.
Kratzfestigkeit								
20°-Reflektometerwert vor Kratzen	82,3	86,5	86,3	88,2	81,0	83,5	82,8	88,0
Haze vor dem Kratzen	3	4	4	2	25	5	6	2
40 Hübe mit Sikron F 500								
Restglanz[%]	63,2	78,2	75,4	30,2		94,3	93,4	82,0

- Die erfindungsgemäßen Kieselensäuren 1 + 2 bzw. 7 + 8 ermöglichen durch ihre im Vergleich zu Vergleichskieselensäure 1 bzw. 4 wesentlich niedrigere rheologische Wirksamkeit den Einsatz in hohen
- 5 Konzentrationen ohne Beeinträchtigung der Appearance der Lackoberfläche. Außerdem zeigen die erfindungsgemäßen Kieselensäuren eine wesentliche Verbesserung der Kratzfestigkeit der Lackoberfläche.

10 Beispiel 3:

- Für die Untersuchung der Verbesserung der Kratzfestigkeit ist ein konventioneller 2 Komponenten-Polyurethan-Lack verwendet worden. Die Rezeptur für den Lack sowie die
- 15 Herstellung einschließlich der Applikation sind im Folgenden zusammengefaßt:

Rezeptur 3

Reibgut	Gew. -Teile
Acrylcopolymer, mod. mit synthetischen Fettsäuren, 60%ige Lösung	43,4
Butylacetat 98 % ig	17,8
Xylol	3,9
Kieselsäure	5,0
Σ	70,7
Auflackung	
Xylol	11,3
Ethoxypropylacetat	3,4
Butylglykolacetat	1,6
Aliphatisches Polyisocyanat, ca. 75% in 1-Methoxypropylacetat-2/Xylol 1:1	18,6
Σ	105,0

Bindemittelkonzentration:	40 %
Kieselsäure berechnet auf Reibgut (FK):	19,2 %
5 Kieselsäure berechnet auf Lack (Gesamt):	5,0 %
Kieselsäure berechnet auf Lack (FK):	12,5 %

Herstellung und Applikation der Lacke

Das Bindemittel wird mit den Lösemitteln vermischt. Anschließend wird zur Vordispergierung die Kieselsäure mit dem Dissolver (Scheibe Ø 45 mm) in dieses Gemisch eingearbeitet und 5 min bei 2000 Upm vordispergiert. Die Mischung wird in einer Labor-Perlmühle 30 min bei 2500 Upm und 60% Pumpleistung unter Verwendung von Glasperlen (Ø ca. 1 mm) dispergiert. Die Dispergiergüte wird mit einem Grindometer, 25 µm, nach DIN ISO 1524 überprüft. Er muß kleiner 10 µm sein.

Die Auflackung des Reibgutes erfolgt gemäß der Rezeptur, wobei die Komponenten mit einem Flügelrührer bei 2000 Upm vermischt werden. Auf die gleiche Weise wird der Härter untergerührt.

Nach Einstellung der Lacke auf Spritzviskosität nach DIN 53411 werden die Lacke mittels Spritzapplikation auf schwarz lackierte Bleche, z. B. DT 36 (Fa. Q-Panel), appliziert (Schichtdicke etwa 40-50 µm). Nach dem Spritzen
5 werden die Bleche 24 h bei Raumtemperatur und anschließend 2 h in einem Trockenofen bei 70°C getrocknet.

Kratzversuche:

Mit Hilfe einer Scheuer- und
10 Waschbeständigkeitsprüfmaschine (Fa. Erichsen, Bürste mit Schweineborsten) werden die Bleche mit einer Quarz/Wasser Aufschlammung (100g Wasser + 1 g Marlon A 350, 0,25%ig + 5 g Sikron F500) gescheuert. Der Glanz vor und 10 min nach dem Scheuern wird mit einem Reflektometer (20°
15 Einstrahlwinkel) bestimmt.

Tabelle 5: siehe nächste Seite

Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren 1 + 2 bzw. 3 + 4 ermöglichen durch ihre im Vergleich zu ..
20 Vergleichskieselsäure 1 bzw. 2 wesentlich niedrigere rheologische Wirksamkeit den Einsatz in hohen Konzentrationen ohne Beeinträchtigung der Appearance der Lackoberfläche. Außerdem zeigen die erfindungsgemäßen
25 Kieselsäuren eine wesentliche Verbesserung der Kratzfestigkeit der Lackoberfläche.

Tabelle 5: Zusammenfassung der lacktechnisch relevanten Eigenschaften der flüssigen Lacke sowie der applizierten und getrockneten Filme.

	Vergleichs- Kieselsäure 1	Kiesel- säure 1	Kiesel- säure 2	Referenz ohne Kieselsäure	Vergleichs- Kieselsäure 2	Kiesel- säure 3	Kiesel- säure 4	Referenz ohne Kieselsäure
Grindometerwert [µm]	< 10	< 10	< 10	/	< 10	< 10	< 10	/
Viskosität (Reibgut [mPas] 6 Upm 60 Upm	409 407	210 210	220 212	/ /	5670 1260	935 409	832 407	/ /
Viskosität (Lack + Härter) [mPas] 6 Upm 60 Upm	120 113	80 82	80 82	60 61	446 194	195 146	175 144	55 64
Verlauf	Schlecht feine Risse	o. k.	o. k.	o. k.	Orangen- schalen- effekt	o. k.	o. k.	o. k.
Kratzfestigkeit								
20°-Reflektometerwert vor Kratzen	81	89,5	89,1	91,3	38	85,5	85,3	91,7
Haze vor dem Kratzen	101	9	12	2	423	18	19	2
40 Hübe mit Sikron F 500 Restglanz	83,4	88,5	90,7	51,8	/	80,4	84,3	56,1

Beispiel 4

Direkter Vergleich der erfindungsgemäßen Kieselsäuren mit einem kratzfesten Lack, entsprechend DE 198 11 790 A1, in dem AEROSIL R 972 zur Verbesserung der Kratzfestigkeit eingesetzt wird.

Rezeptur 4

	Stand der Technik 1)	erfindungsgemäße Kieselsäuren 2)
Reibgut		
Desmophen A 2009/1		190,2
Methoxypropylacetat : Solvesso 100 1:1		36,8
Kieselsäure		23,0
Σ		250,0
Auflackung		
Desmophen A YEP4-55A, enthält AEROSIL R 972	96,0	-
Reibgut	-	48,9
Desmophen 2009/1	-	24,9
OL 17, 10%ig in MPA	-	-
Modaflow 1%ig in MPA	-	-
MPA : Solvesso 100 1:1	11,6	33,8
Butylglykolacetat	10,5	10,5
Byketol OK	7,5	7,5
Byk 141	0,8	0,8
Zugabe Härter		
Desmodur N 3390	23,6	23,6
Σ	150,0	150,0

Herstellung und Applikation der Lacke

1) Die Vergleichskieselsäure 1 wird gemäß DE 198 11 790 A1 mit einem Düsenstrahldispergator in das Bindemittel eingearbeitet.

5 2) Das Bindemittel wird mit den Lösemitteln vermischt. Anschließend wird zur Vordispergierung die Kieselsäure mit dem Dissolver (Scheibe Ø 45 mm) in dieses Gemisch eingearbeitet und 5 min bei 2000 Upm vordispergiert. Die Mischung wird in einer Labor-Perlmühle 30 min bei 2500 Upm und 60% Pumpleistung unter Verwendung von Glasperlen (Ø ca. 1 mm) dispergiert. Die Dispergiergüte wird mit einem Grindometer, 25 µm, nach DIN ISO 1524 überprüft. Er muß kleiner 10 µm sein.

15 Die Auflackung des Reibgutes erfolgt entsprechend 1) oder 2) gemäß der Rezeptur, wobei die Komponenten mit einem Flügelrührer bei 2000 Upm vermischt werden. Auf die gleiche Weise wird der Härter untergerührt.

20 Nach Einstellung der Lacke auf Spritzviskosität nach DIN 53411 werden die Lacke mittels Spritzapplikation auf schwarz lackierte Bleche, z. B. DT 36 (Fa. Q-Panel), appliziert (Schichtdicke etwa 40-50 µm). Nach dem Spritzen werden die Bleche 24 h bei Raumtemperatur und anschließend 2 h in einem Trockenofen bei 70°C getrocknet.

25 Kratzversuche:

30 Mit Hilfe einer Scheuer- und Waschbeständigkeitsprüfmaschine (Fa. Erichsen, Bürste mit Schweineborsten) werden die Bleche mit einer CaCO₃/Wasser Aufschlammung (100g Wasser + 1g Marlon A 350, 0,25%ig + 5g CaCO₃ Millicarb) gescheuert. Der Glanz vor und 10 min nach dem Scheuern wird mit einem Reflektometer (20° Einstrahlwinkel) bestimmt.

Tabelle 6: Zusammenfassung der lacktechnisch relevanten Eigenschaften der flüssigen Lacke sowie der applizierten und getrockneten Filme.

	Stand der Technik	Kiesel- säure 1	Kiesel- säure 5	Kiesel- säure 8	Referenz ohne KS
Grindometerwert [μm]	< 10	< 10	< 10	< 10	/
Viskosität (Reibgut)					
6 Upm	58	30	30	26	30
60 Upm	48	43	43	33	40
Oberfläche	Orangen schale	o.k.	o.k.	o.k.	o.k.
20°-Reflektometerwert vor Kratzen	88,0	86,5	90,2	89,6	98,5
100 Hübe mit Millicarb					
Restglanz	88,3	96,3	95,4	97,1	59,6

5

Es zeigt sich, daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Kieselsäuren eine wesentlich höhere Verbesserung des Restglanzes nach einer Kratzbeanspruchung der Lackoberfläche erzielt wird, als mit dem Stand der Technik. Außerdem verursachen die erfindungsgemäßen Kieselsäuren aufgrund ihrer geringen rheologischen Wirksamkeit keinen Orangenschaleneffekt.

10

Patentansprüche:

1. Lackformulierungen enthaltend:

- 5 • 5 - 99,5 Gew.-% Festkörper einer Polymerkomponente oder eines Gemisches aus zwei oder mehreren physikalisch oder chemisch vernetzenden Polymerkomponenten,
- 0 - 80 Gew.-% einer niedermolekularer als Lösungsmittel fungierenden Komponente oder eines Gemisches solcher niedermolekularer Komponenten,
- 0 • 0,5 - 50 Gew.-% einer silanisierten, strukturmodifizierten, pyrogenen Kieselsäure, die auf der Oberfläche fixierte Alkylsilyl ($\text{SiC}_n\text{H}_{2n+1}$, mit $n = 2 - 18$)-Gruppen aufweist,
- 0 - 10 Gew.-% handelsüblicher Additive.

Zusammenfassung**Lackformulierungen**

Lackformulierungen enthaltend:

- 5 • 5 - 99,5 Gew.-% Festkörper einer Polymerkomponente oder eines Gemischs aus zwei oder mehreren physikalisch oder chemisch vernetzenden Polymerkomponenten, (Bindemittel- und Härter-Komponenten)
- 10 • 0 - 80 Gew.-% einer niedermolekularer als Lösungsmittel fungierenden Komponente oder eines Gemisches solcher niedermolekularer Komponenten,
- 15 • 0,5 - 50 Gew.-% einer silanisierten, strukturmodifizierten, pyrogenen Kieselsäure, die auf der Oberfläche fixierte Alkylsilyl ($\text{SiC}_n\text{H}_{2n+1}$, mit $n = 2 - 18$)-Gruppen aufweist,
- 0 - 10 Gew.-% handelsüblicher Additive'.